



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS-MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE

Domaine des Sciences de la Matière

Département de PHYSIQUE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour obtenir le Diplôme de Master en Physique

Option : Modélisation et caractérisation des matériaux

Présenté par

ZERROUKI Elalia

Intitulé :

**Transition de phase nonmagnétique-ferromagnétique du composé CoN
sous pression**

Soutenu le : 29/05/2016

Devant le jury composé de :

Mr M. BEGHDAD	M.C.A	Université de Mostaganem	Examineur
Melle F. MEGHOUFEL	M.C.B	Université de Mostaganem	Examinatrice
Mr A. BOUKRA	M.C.A	Université de Mostaganem	Encadreur

INTRODUCTION

Des simulations numériques ont permis le calcul d'un grand nombre de propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux solides en utilisant des méthodes de premiers principes (ab-initio). Il est maintenant possible d'expliquer et prévoir les propriétés des matériaux dans des conditions qui sont inaccessibles expérimentalement. Le comportement de la structure des composés binaires sous pression hydrostatique a été une part importante dans la recherche en physique de la matière condensée au cours de la dernière décennie. N. E. Christensen et al. [1] ont fourni un exemple de composés semi-conducteurs III-V dont les propriétés structurales, optiques et électroniques à haute pression ont été largement étudiées.

Les nitrures de métaux de transition sont des matériaux intéressants du point de vue de leurs propriétés mécaniques, chimiques ou optiques qui peuvent être des candidats potentiels pour de nombreuses applications [2].

Leurs points de fusion sont élevés et peuvent donc prétendre à des applications en ingénierie haute température. En outre, les nitrures de métaux de transition ont des conductivités thermiques similaires à celles des métaux et conduisent ainsi très bien la chaleur. De même, leur conductivité électrique est comparable à celle des métaux [2].

Les nitrures présentent des propriétés mécaniques qui permettent divers types d'applications. Ils possédant une très grande résistance à l'abrasion, ils sont souvent utilisés en traitement de surface comme couches de protection d'outils et spécialement d'outils tranchants, plus généralement, ils constituent des revêtements de protection [2].

Une des particularités des nitrures concerne leurs propriétés optiques. Certains d'entre eux, préparés sous forme de films, présentent une absorbance élevée et une émittance thermique basse (puissance émise par unité de surface), le nitrure sous forme de film peut servir de capteurs solaires sélectifs haute performance [2].

Les oxydes de métaux de transition comptent parmi les matériaux les plus étudiés des solides. Les nitrures de métaux de transition, qui ont plusieurs similarités chimiques et physiques des oxydes, ont été étudiés beaucoup moins.

Le composé CoN est connu depuis près de 50 ans avec une phase NaCl (B1), les matériaux TN, T = Sc, Ti, V, Cr, partagent aussi cette structure. Plusieurs années plus tard Suzuki, Kaneko et al. ont montré que leurs matériaux possédaient une structure B3, puis Suzuki, Shinohara et al. ont démontré qu'ils étaient des métaux paramagnétiques [3]. Il y a eu des informations contradictoires pour d'autres nitrures de métaux de transition, le FeN par exemple a été rapporté par Suzuki, Morita et al. d'avoir une structure B3 micromagnétique [3]. Il a ensuite été rapporté par Suzuki, Yamaguchi et al. que le composé FeN avait une structure B3 avec absence d'ordre magnétique à 2,2 K, la structure B1, avec un ordre magnétique, a également été signalée pour FeN [3].

Dans le chapitre I de ce mémoire, nous présentons dans le chapitre I des généralités sur les matériaux magnétiques et les structures cristallines que peut adopter le Nitrure de Cobalt (CoN).

Dans le chapitre II, après un bref aperçu sur la méthode de calcul basée sur la DFT, on présentera les effets de pression sur le matériau CoN issus des calculs ab-initio et prédira la phase la plus probable à haute pression. Les propriétés électroniques et magnétiques seront aussi étudiées.

CHAPITRE I

Matériaux magnétiques et structures cristallines

I. Matériaux magnétiques et structures cristallines

I.1 Matériaux magnétiques :

I.1.1 Matériaux paramagnétiques :

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive. L'Aluminium, le Manganèse et le Tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques [4].

I.1.2 Matériaux diamagnétiques :

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques [4].

I.1.3 Matériaux antiferromagnétiques :

Dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposés. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Les alliages FeMn et NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques [4].

I.1.4 Matériaux ferrimagnétiques :

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux, mais à la différence des ferromagnétiques, le moment total de chaque sous-réseau est différent. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique. Les ferrites comme la magnétite (Fe_3O_4), sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques [4].

I.1.5 Matériaux ferromagnétiques :

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction est appelée interaction d'échange. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes, appelées domaines magnétiques. Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système. Au sein d'un domaine, une multitude de moments sont alignés entre eux et la direction change rapidement dans les parois entre les domaines.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ. Si l'aimantation d'un matériau s'aligne facilement sous l'effet du champ, on dit que le matériau est doux, par contre si le matériau nécessite des champs importants pour aligner son aimantation, on dit alors qu'il est dur. Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est positive et elle est généralement plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des matériaux paramagnétiques. A l'instar des paramagnétiques, l'agitation thermique joue un rôle important dans les matériaux ferromagnétiques. Au-delà d'une température critique, appelée température de Curie, l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir alignés les moments magnétiques entre eux, et le matériau se comporte alors comme un paramagnétique. Le nickel, le cobalt et le fer, et certains de ses alliages comme le NiFe ou le CoFe, sont les matériaux ferromagnétiques les plus couramment utilisés [4].

I.2 Structures cristallines:

I.2.1 Structure de type Zinc blende (B3):

C'est une structure cubique équivalente à celle du diamant avec deux atomes d'espèces différentes. Elle est constituée de deux maille cfc qui s'entre pénètrent avec deux atomes comme base structurale et ne représentant pas de paramètre interne. Dans la structure illustrée dans la figure I.1 les ions S^- forment un réseau cubique à faces centrées d'arête a . Les ions Zn^{2+} occupent un site tétraédrique sur deux dans ce réseau.

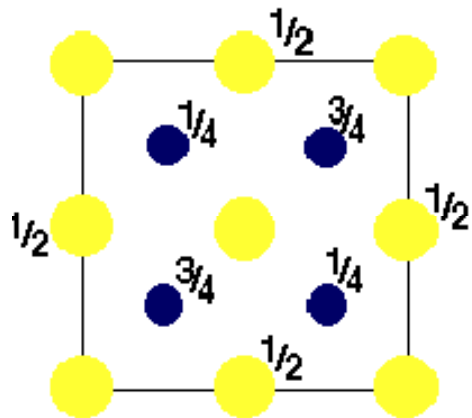
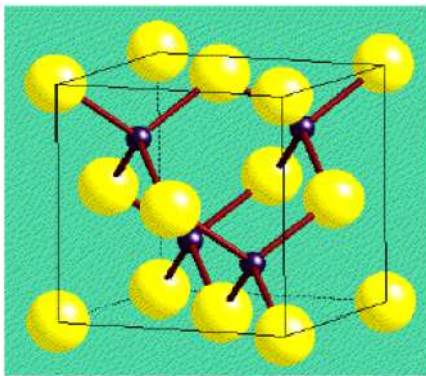


Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure zinc blende à gauche, sa vue de dessus à droite.

Les coordonnées des atomes de la maille sont :

Atome1 :S (0,0,0)

Atome2 :Zn (1/4,1/4,1/4)

Description de la structure :

Le réseau cubique face centrée (cfc)

Le volume de la maille est $a^3/4$

I.2.2 Structure de type NaCl (B1):

Dans cette structure (figure I.2), les ions Cl^- constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC): ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a . Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques du réseau (le centre du cube) et les milieux des arêtes du cube. Cette structure correspond à deux réseaux CFC d'arête a : l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de $a/2$ selon une arête du cube.

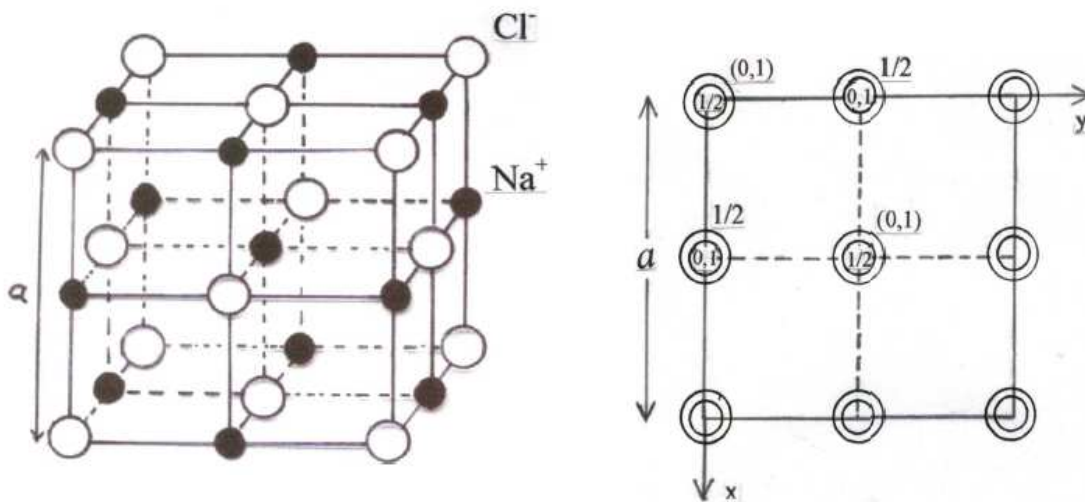


Figure I.2 : Structure NaCl.

Les coordonnées des atomes de la maille sont :

Atome1 : Cl^- en $(0,0,0)$

Atome2 : Na^+ en $(1/2, 1/2, 1/2)$

Description de la structure :

Réseau : cfc

Le volume de la maille est : $V = a^3/4$.

II.2.3 Structure de type de Wurtzite :

Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de ZnS, les deux atomes de Zn occupent les positions $(2/3, 1/3, 1/8)$ et $(0, 0, 5/8)$; et les deux atomes de S occupent les positions $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$ avec $u = a/c \approx 3/8$. Chaque atome Zn est lié à quatre atomes S disposés aux sommets d'un tétraèdre

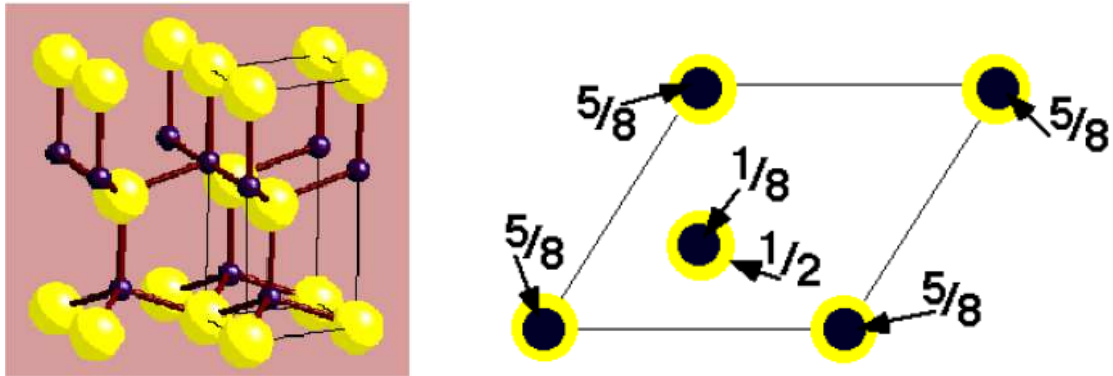


Figure I.3 : Structure Wurtzite

II.2.4 Structure de type CsCl (Chlorure de Césium):

C'est une structure cubique simple avec deux atomes dans la maille élémentaire de façon qu'un cube formé d'atomes d'une espèce renferme en son centre un atome de l'autre. Dans cette structure (figure I.4), les anions Cl^- forment un réseau cubique simple (CS ou CP): ils occupent les sommets d'un cube d'arête a , les cations Cs^+ occupent le centre du cube.

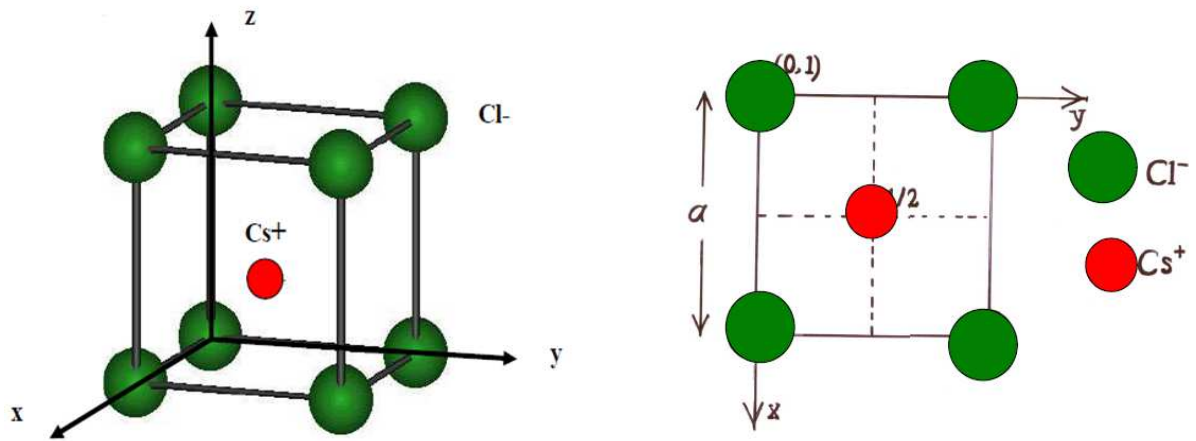


Figure 1.4: A gauche maille élémentaire de CsCl . A droite, projection de la maille CsCl sur le plan xy.

Les coordonnées des atomes de la maille sont :

Atome 1 : Cl (0,0,0)

Atome 2 : Cs (1/2,1/2,1/2)

Description de la structure

Réseau : Cubique-P

Le volume de la maille est α^3

CHAPITRE II

Etude structurale et effet de la pression

II. Etude structurale et effet de la pression :

II.1 Détails de calcul :

Le code utilisé pour les calculs est le logiciel Wien2k. Ce code émane de travaux de l'Institut viennois de chimie des matériaux, travaux coordonnés depuis près de 25 ans par Karlheinz Schwarz et Peter Blaha [5].

Il utilise un potentiel complet linéarisé et des ondes planes augmentées (FP-LAPW) comme ensemble de base pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Cette méthode est dite tout-électron, car tous les électrons sont considérés dans les calculs, ainsi il n'y a pas d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Dans cette technique, la maille élémentaire est divisée en deux régions, une région au voisinage du noyau atomique ou sphères atomiques dites sphères Muffin Tin (R_{MT}) qui sont centrées autour des noyaux dans lesquelles le potentiel et les fonctions d'ondes sont décrites par des fonctions atomiques sphériques. La deuxième région est la région interstitielle entre les atomes, elle est décrite par des ondes planes. Le calcul est basé sur l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du coeur de ceux de valence et le produit sans dimension $R_{MT}K_{max}$, qui représente l'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle, où K_{max} représente la valeur maximale du vecteur d'onde de la base utilisée dans la description de l'ensemble du système des électrons présents dans l'espace entre les sphères atomiques.

Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le terme d'échange-corrélation figure dans le code Wien sous la version LDA de Perdew et Wang (PW92) [6] et GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE 96) [7].

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées par le biais du logiciel Wien2k, parmi lesquelles on peut citer :

- Les bandes d'énergie, la densité d'états
- Densités d'électrons, densités de spin, et facteurs de structure des rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure, dynamique moléculaire.
- Calcul des Phonons
- Gradients de champ électrique, les déplacements isomériques.
- Polarisation des spins (structures ferro ou antiferromagnétiques), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption des rayons X.
- Les propriétés optiques.
- Surfaces de Fermi

Nous avons utilisé la méthode ab initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur une base d'ondes (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves ou (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k où le terme d'échange et corrélation est de type GGA (PBE96). Pour résoudre l'équation d'état dans les différentes phases structurales des matériaux étudiés, nous avons utilisé des rayons R_{MT} constants et propres à chaque type d'atome. La valeur du rayon du composé CoN a été fixée à 2.0 et 1.4 ua pour l'atome Co et N respectivement. L'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle est choisie de sorte que $R_{MT}K_{Max}=7$. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué avec un nombre total de 600 et 1000 k points pour Zb et NaCl respectivement. L'énergie de coupure (cut-off) a été prise égale à -6 Ry, la précision de calcul sur l'énergie étant de 10^{-4} Ry.

II.1.1 Procédure d'autocohérence du calcul du potentiel

Le calcul d'un potentiel autocohérent, ou d'une densité électronique autocohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon autocohérente.

La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure II.1. Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée.

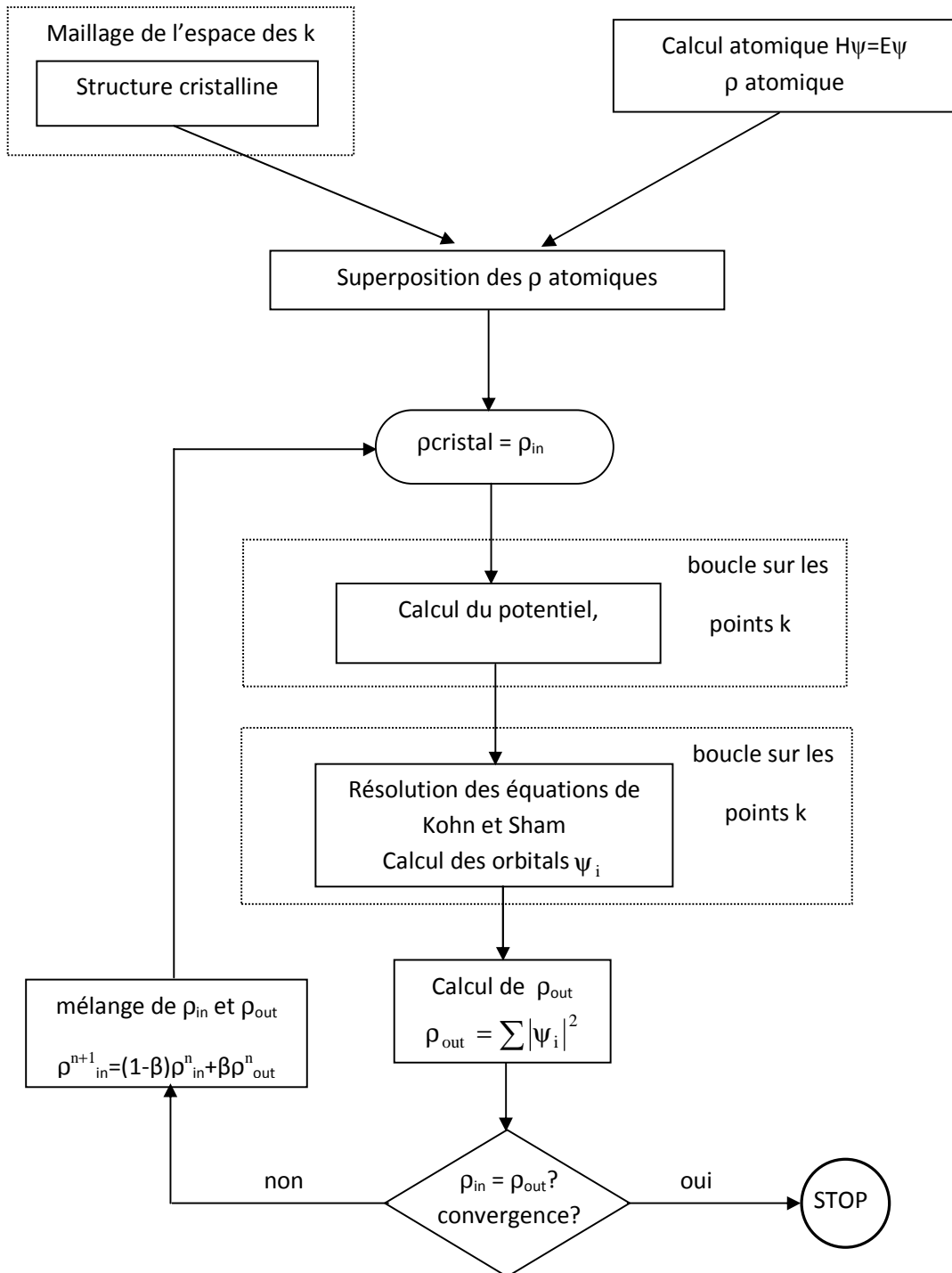


Figure II.1 : Schéma général de la procédure d'autocoherence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

II.2 Optimisation structurale :

II.2.1 Introduction:

Dans un calcul ab-initio la détermination des propriétés structurales est une étape très importante pour avoir plus d'information sur les propriétés du matériau à étudier du point de vue microscopique et ceci avant d'accéder à d'autres propriétés physiques (électroniques ou magnétiques). La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau.

En premier lieu, notre étude a pour but de déterminer la structure la plus stable de l'alliage CoN et de calculer à l'équilibre les propriétés structurales (pas de réseau a_0 , module de rigidité B_0 , ainsi que sa dérivée B_0').

Les résultats obtenus sont ensuite ajustés en utilisant une équation d'état semi-empirique de Murnaghan [8].

$$E(V) = E_0 + \left(\frac{B_0 V}{B_0'} \right) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} + 1 \right] - \frac{B_0' V_0}{B_0' - 1}$$

Où E_0 , B_0 et B_0' sont respectivement l'énergie, le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

Avec :

$$V(P) = V_0 \left[1 + \frac{PB_0'}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B_0}}$$

Et

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

Où V_0 est le volume à l'équilibre de la maille élémentaire à l'état fondamental.

II.2.2 Paramètres structuraux:

Le calcul ab-initio des variations de l'énergie totale en fonction du volume $E(V)$ du matériau CoN dans ses différentes phases (Zinc blende, CsCl, NaCl et Wurtzite) sont représentées sur la figure II.1. On constate qu'à pression nulle la phase zinc blende (B3) est largement favorisée par rapport à la phase NaCl (B1).

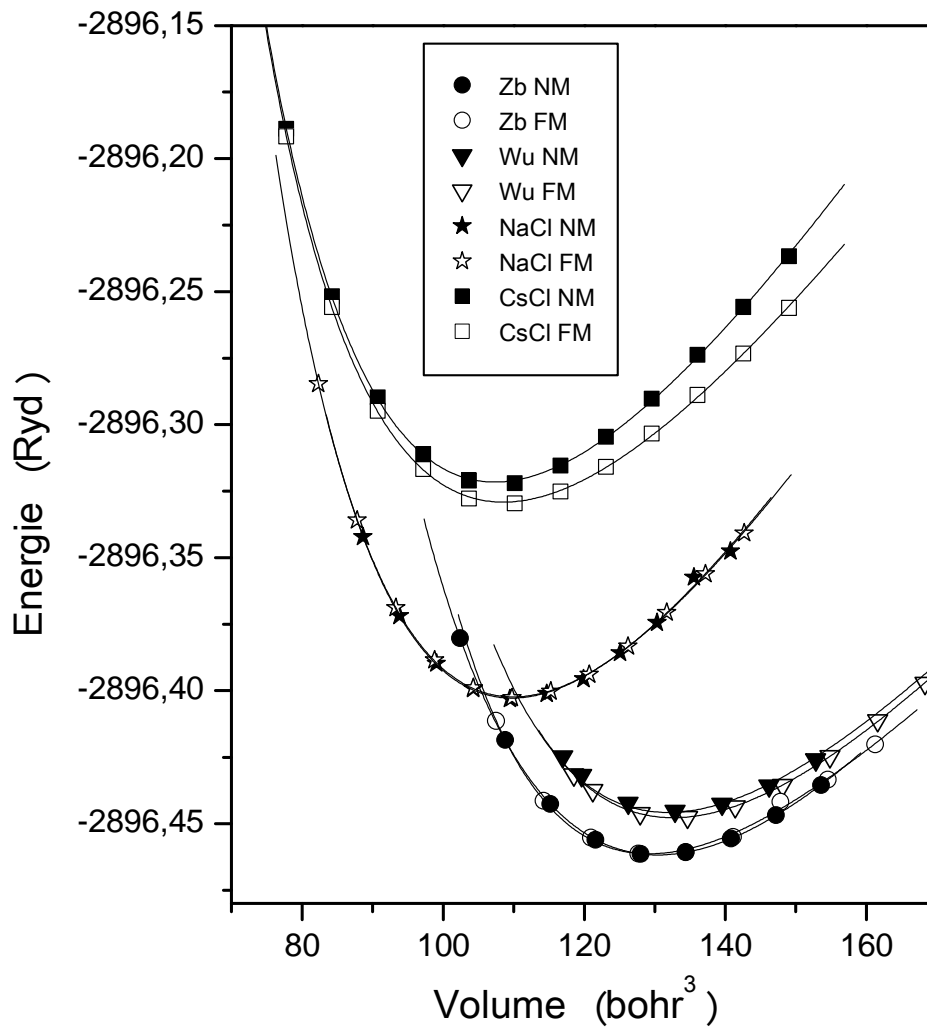


Figure II.1: Variation de l'énergie en fonction du volume des différentes phases du composé CoN

Pour mieux discerner les phases zinc blende et NaCl dans les deux états magnétique et non magnétique, nous avons énuméré dans le tableau II.1 les énergies minimales dans les différentes phases étudiées. Le minimum de ces courbes correspond au paramètre de maille à l'équilibre, on remarque qu' à pression nulle la phase B3 NM est la phase la plus stable alors qu' à haute pression la phase B1-FM est devenue la plus stable.

Phase	Energie (Ryd)	
	FM	NM
B3	-2896,461305	-2896,461733
B1	-2896,402765	-2896,402338

Tableau II.1 : Energies minimales des différentes phases étudiées.

Les paramètres structuraux calculés pour les différentes phases sont illustrés dans le tableau II.2. Le volume d'équilibre ainsi calculé de la phase zinc blende ($V_0 = 19.33 \text{ \AA}^3$) est en bon accord avec la donnée expérimentale $V_{\text{exp}} = 19.90 \text{ \AA}^3$ [3].

Matériau	structure	Etat	$a_0(\text{\AA})$	$c/a(\text{\AA})$	$B_0(\text{GPa})$	B_0'
CoN	Zinc blende	FM	4.246		251.66	4.64
		NM	4.260 4,297 ^a 4,17 ^b		251.01 260.00 ^b	4.40 4.2 ^b
	NaCl	FM	4.022 3,92 ^b		294.20 275.00 ^b	4.37 4.8 ^b
		NM	4.020		310.887	5.28
	CsCl	FM	4.007		244.80	4.37
		NM	3.991		265.77	4.20
	Wurtzite	FM	5.382	1.743	261.31	5.35
		NM	5.397	1.710	249.54	5.36

^a[3] : Expérimental, ^b[3] : autre calcul.

Tableau II.2 : Paramètres structuraux du composé CoN.

II.3 Propriétés électroniques à haute pression du composé CoN.

II.3.1 Transition de phase structurale :

Les transitions de phase se traduisent comme des réponses à des changements d'état, (la température, la pression, ou la composition), et peuvent être de premier et de second ordre en considérant le comportement des quantités thermodynamiques comme l'entropie, le volume, la capacité calorifique, etc. D'une manière générale, les transitions de phase qui se produisent sans la coexistence de deux phases, à savoir, sans la nucléation et la croissance de la nouvelle phase, sont du second ordre, sinon la transition est du premier ordre. Dans ce travail, des calculs *ab initio* basés sur la DFT seront entrepris en vue d'étudier les transitions structurelles du composé CoN. Ces composés sont de type zinc blende non magnétique (NM) et sera étudié en phase NaCl ferromagnétique (FM).

Le but de cette partie est de comprendre la stabilité structurale et le comportement sous pression du matériau CoN. Le calcul de la pression de transition peut se faire de deux manières, par un calcul direct à partir de la tangente à la courbe $E(V)$ ou bien en calculant l'enthalpie du système.

II.3.1.1 Calcul direct de pression de transition

La variation de l'énergie en fonction du volume de la figure II.2 représente la transition de phase de la structure B3-NM à la structure B1-FM. En traçant la tangente aux deux courbes on obtient un volume dit de transition. La pression de transition P_t est déduite de l'équation $V(P)$ définie précédemment. Dans ce cas cette pression a été trouvée égale à $P_t=48.53$ GPa

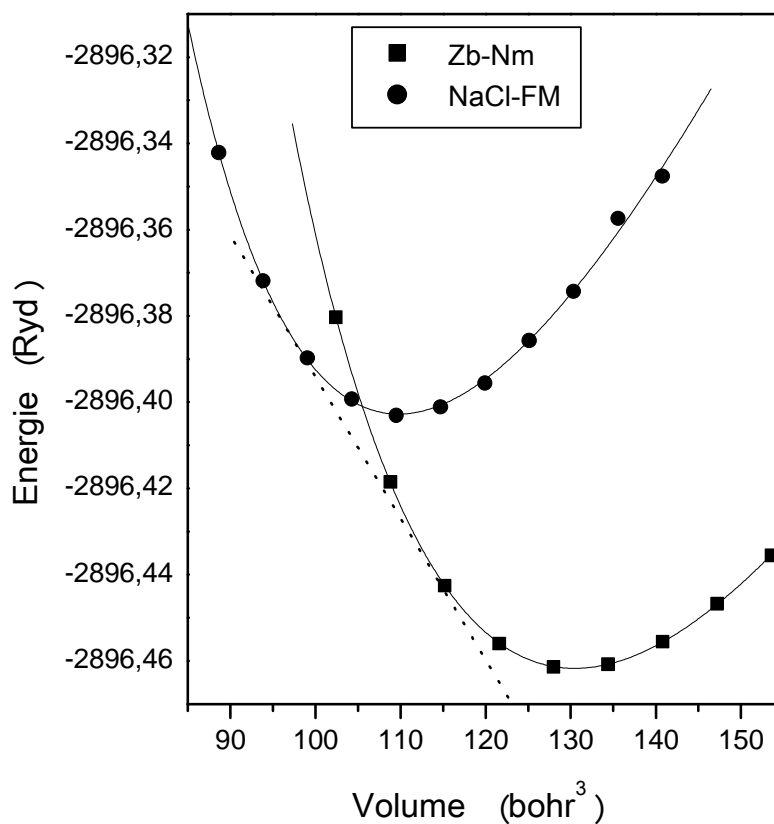


Figure II.2 : Energie en fonction de volume de phase Zb-NM et NaCl-FM.

II.3.1.2 Calcul enthalpique de la pression :

La phase thermodynamique stable à une pression et à une température données est celle de la plus basse enthalpie : $H=E+PV$

où E, P, et V sont respectivement l'énergie interne, la pression et le volume.

L'enthalpie en fonction de la pression H(P) calculée pour les structures zinc blende, wurzite, NaCl, et CsCl pour les deux états de spin du composé CoN est représentée sur la figure II.3. La structure zinc blende non magnétique est prise comme référence.

La pression de transition de la phase B3-NM à B1-FM a été trouvée égale à 47.78 GPa. Cette pression correspond à la transition de phase du premier ordre se réalisant entre les phases B3 et B1. On remarque qu'au-delà de cette valeur, le système est relativement plus stable en adoptant la phase NaCl.

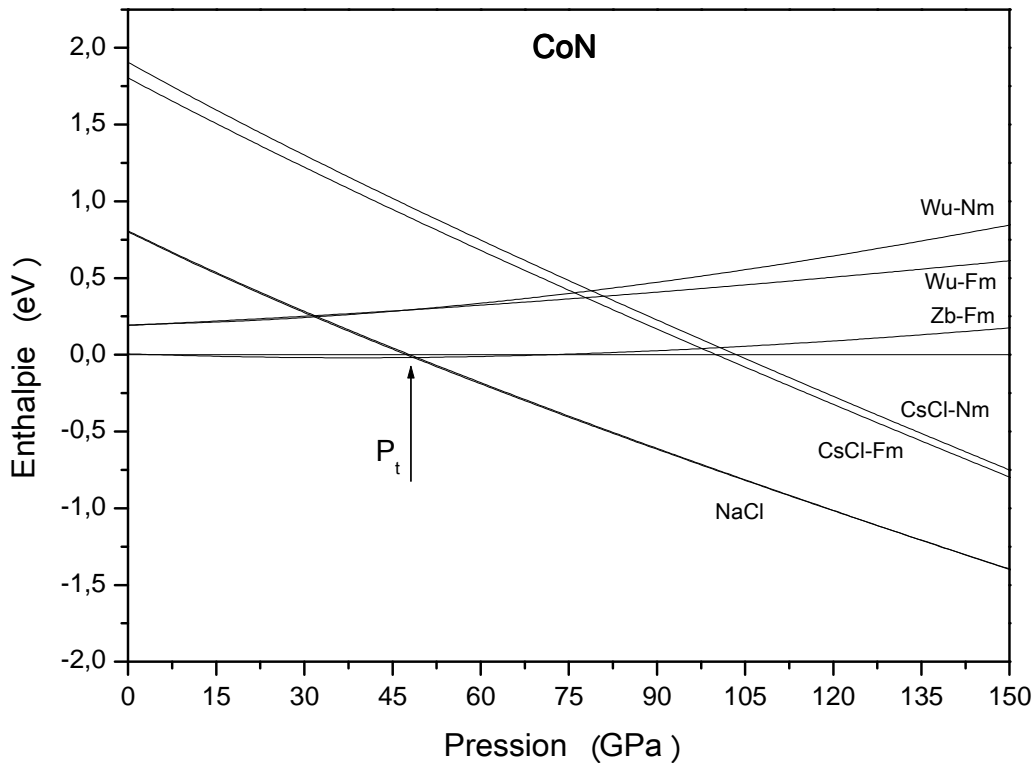


Figure II.3 : Variation de l'enthalpie du composé CoN en fonction de la pression.

A partir des courbes de variation du volume en fonction de la pression (figure II.4), on remarque que lorsque la pression augmente le volume décroît et passe de 16.9 \AA^3 en phase B3 à 14.4 \AA^3 en phase B1.

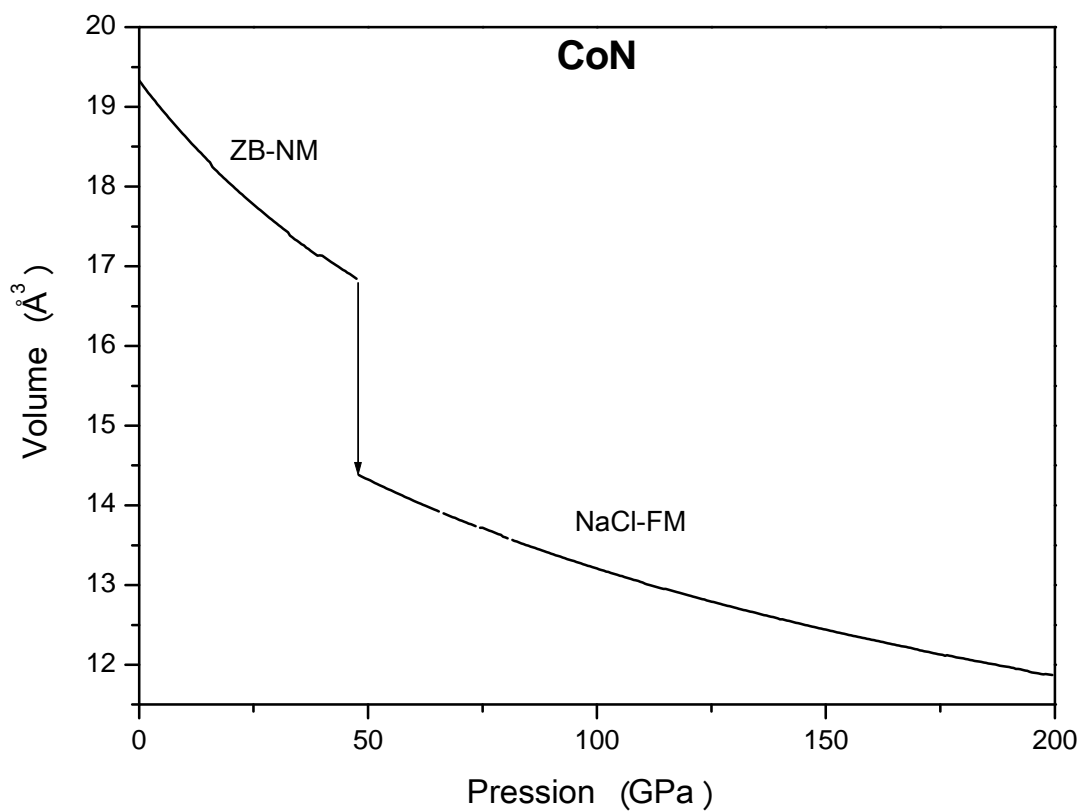


Figure II.4 : Variation du volume du composé CoN en fonction de la pression des phases B3 et B1.

Le tableau II.3 regroupe la pression de transition et les volumes correspondants de la phase stable B3 vers la phase à haute pression B1, comparés aux résultats expérimentaux et théoriques. On remarque que nos résultats sont en bon accord avec les résultats antérieurs.

Matériau	Transition		Pression de transition (GPa)	Volume de transition (\AA^3)	
				Zb	NaCl
CoN	B3 vers B1	Présent calcul	48.53	16.9	14.4
			47.78		
		Autre calcul [3]			
		GGA	43		
		LDA	41		

Tableau II.3 : Pression de transition du composé CoN

II.3.2 Propriétés magnétiques :

Le magnétisme est un phénomène qui provient des charges en mouvement. Trois sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome: l'état quantique de spin des électrons, le mouvement orbital des électrons autour du noyau et l'état quantique de spin du noyau. Dans un atome magnétique, la contribution prédominante à son moment total, provient du spin et du moment orbital des électrons. Les électrons au sein d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund. L'application d'une pression à toute structure ordonnée magnétiquement augmente la largeur de bande (gap) et diminue presque toujours le moment magnétique (M) [3].

La figure II.5 représente la variation du moment en fonction du volume $M(V)$ de la phase NaCl (B1) ferromagnétique du matériau CoN, où V le volume de la phase B1.

Une caractéristique importante de $M(V)$ est la chute du moment magnétique autour de $17,3 \text{ \AA}^3$, qui résulte d'une transition magnétique du premier ordre où le moment passe de $0,132$ à $1,022 \mu_B$.

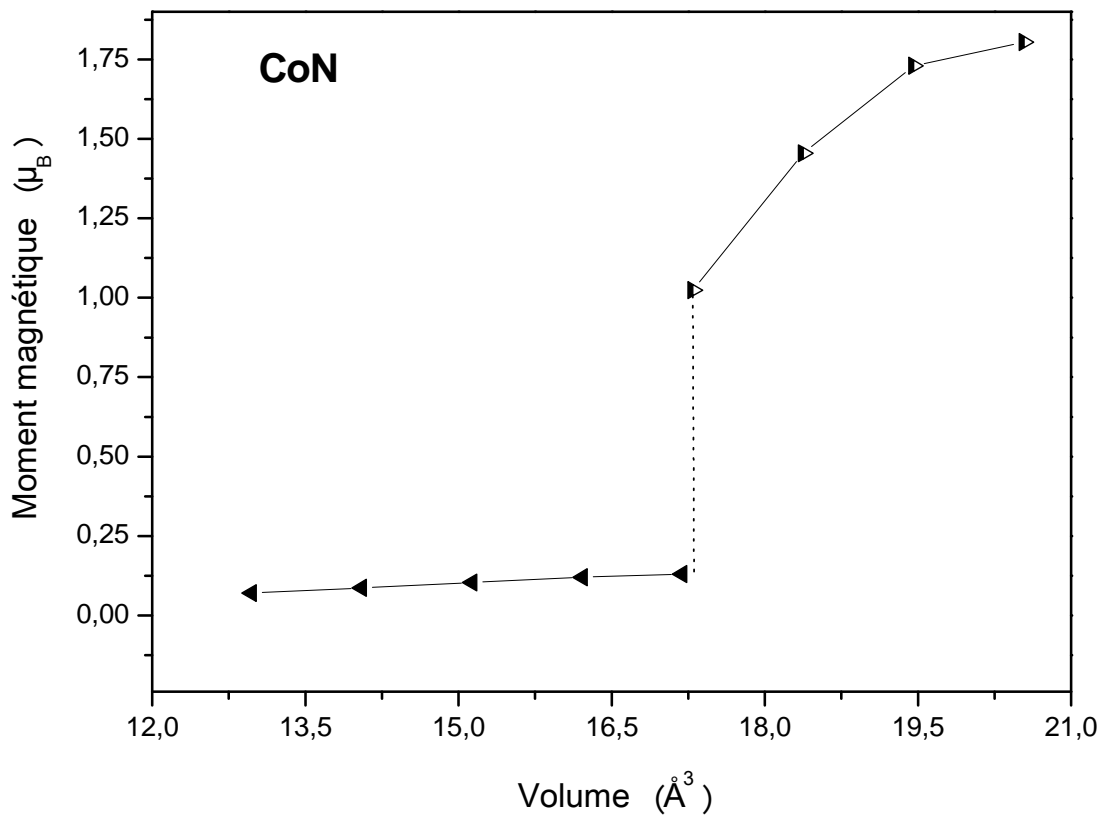


Figure II.5 : Moment magnétique en fonction du volume de la phase NaCl.

II.3.3 Propriétés électroniques :

II.3.3.1 Densité d'états :

La densité d'états est définie comme le nombre d'états d'énergie permise par unité d'énergie et unité de volume. La figure II.6 représente la densité d'états totale et partielle (DOS) du composé CoN dans la phase NaCl ferromagnétique à l'équilibre ($V=16,26 \text{ \AA}^3$). La densité d'états des spins majoritaires (spin up) est représentée par une flèche vers le haut, celle des spins minoritaires (spin down) par une flèche vers le bas.

A partir du tracé, on observe un pic très proche et au dessus du niveau de Fermi (E_F) pour les spins minoritaires. La contribution à ce pic provient essentiellement des états $d-t_{2g}$ du Cobalt avec une faible contribution des états p de N. La figure II.7 représente le DOS du composé CoN en phase NaCl sous pression. L'application d'une pression (réduction du volume à la valeur de $13,90\text{\AA}^3$ et diminution du moment) déplace le pic vers les basses énergies, amenant ainsi le pic des spins up des états $d-t_{2g}$ de Co à droite au-dessus de E_F . Ce saut modifie le moment de manière discontinue, forçant ainsi la chute du moment magnétique.

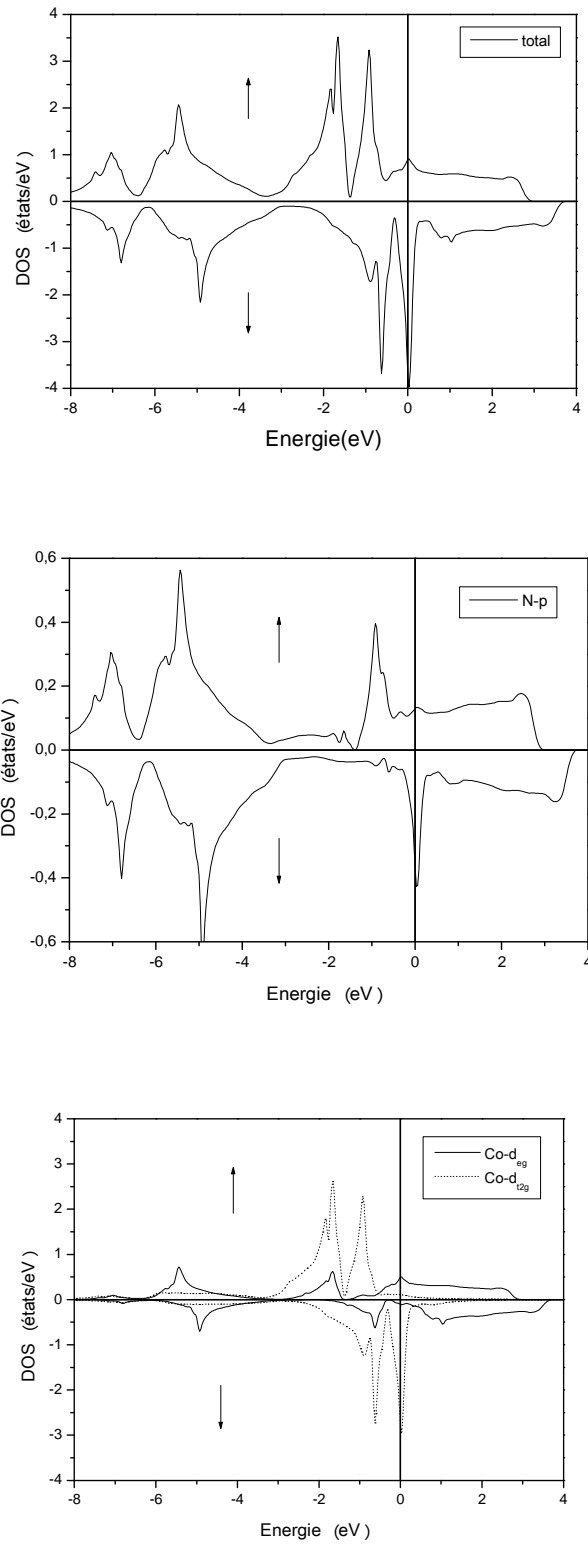


Figure II.6: Densité d'états du composé CoN dans la structure NaCl ferromagnétique à l'équilibre.

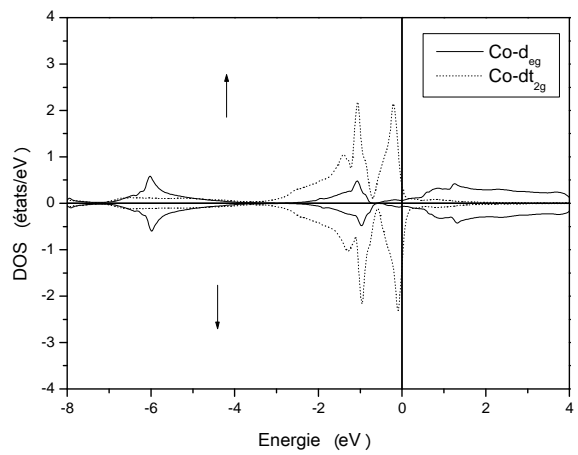
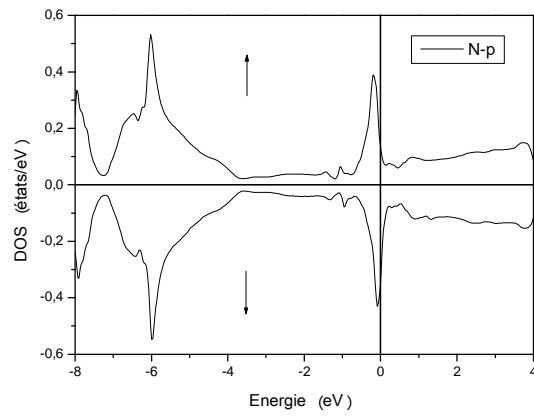
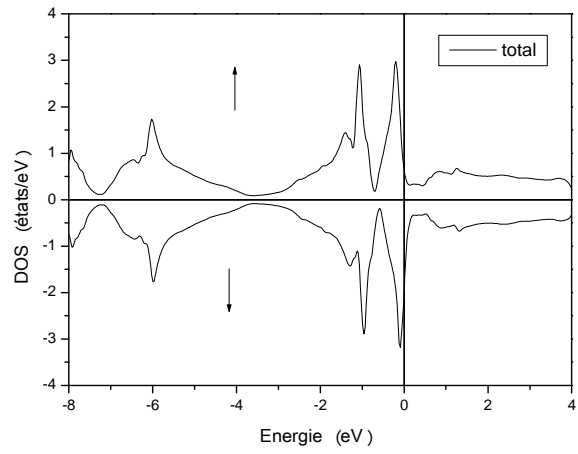


Figure II.7: Densité d'états du composé CoN dans la structure NaCl ferromagnétique au-delà de la pression de transition.

II.3.3.2 Structures de bandes :

Pour mettre en évidence le caractère métallique dans le composé CoN, nous avons étudié la structure de bandes électroniques dans les deux états de spin.

La structure de bandes de la phase NaCl ferromagnétique pour les spins majoritaires et minoritaires représentée par la figure II.8 est asymétrique, mais de caractère métallique. Au centre Γ les états 2p et 3d sont proches en énergie, les états d étant au-dessous des états p, l'hybridation p- e_g est grande et pour valeur 10,5eV de large. La bande t_{2g} est étroite, moins de 2eV comme indiqué sur la figure II.8. Le couplage a tendance à repousser le caractère N-p. On note une absence du caractère 2p dans la région -2,5et -0,9 eV.

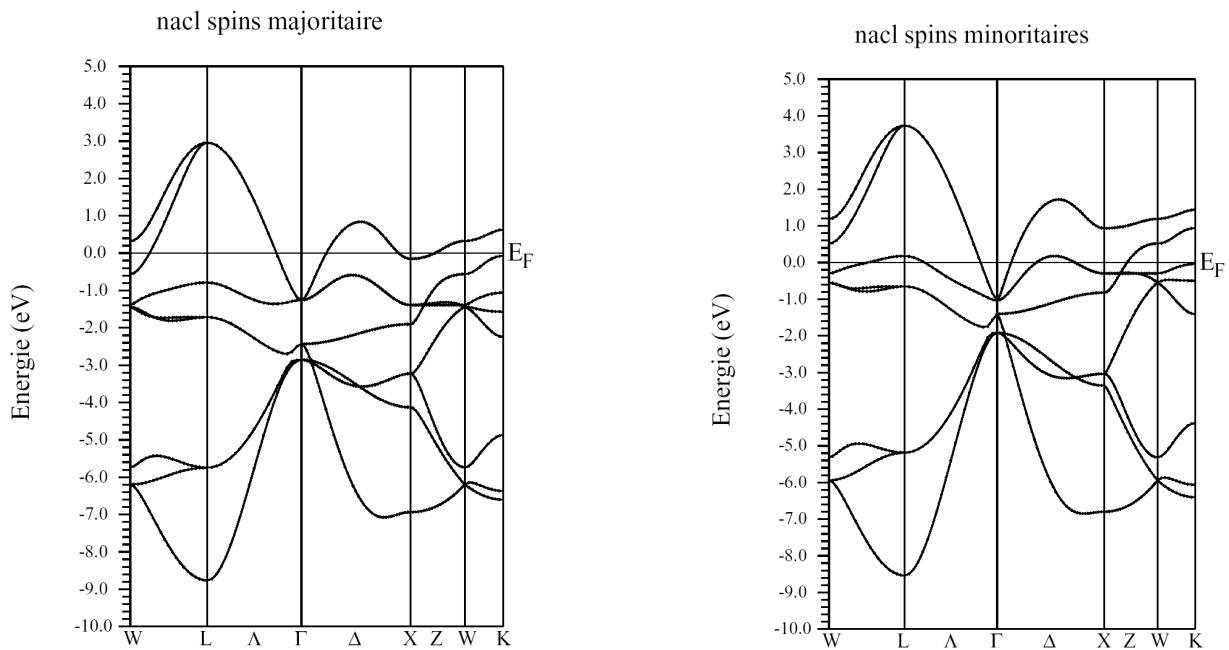


Figure II.8 : Structure de bande des spins majoritaire et minoritaire de la phase NaCl-FM.

CONCLUSION GENERALE

Le calcul ab-initio a porté sur les variations de l'énergie totale en fonction du volume $E(V)$ du matériau CoN dans ses différentes phases (Zinc blende, CsCl, NaCl et Wurtzite). On a remarqué qu'à pression nulle la phase zinc blende (B3) non magnétique est largement favorisée par rapport à la phase NaCl (B1), alors qu'à haute pression la phase B1-FM devient la plus stable. Les paramètres structuraux calculés pour les différentes phases sont en bon accord avec les résultats déjà trouvés.

La pression de la phase à haute pression du matériau CoN a été déduite de deux manières, par un calcul direct à partir de la tangente à la courbe $E(V)$ et à partir des courbes de variation de l'enthalpie en fonction de la pression $H(P)$. Les pressions de transition P_t de la phase B3-NM à B1-FM ont été trouvées égales à 48.53 et 47.78 GPa. Cette pression correspond à la transition de phase du premier ordre se réalisant entre les phases B3 et B1. On remarque qu'au-delà de cette valeur, le système est relativement plus stable en adoptant la phase NaCl. A partir des courbes de variation du volume en fonction de la pression on remarque le volume passe de 16.9 \AA^3 en phase B3 à 14.4 \AA^3 en phase B1.

Sachant que l'application d'une pression à toute structure ordonnée magnétiquement augmente la largeur de bande et diminue le moment magnétique, nous avons représenté la variation du moment en fonction du volume $M(V)$ de la phase NaCl (B1) ferromagnétique. Une caractéristique importante de $M(V)$ est la chute du moment magnétique autour de $17,3 \text{ \AA}^3$, qui passe de $0,132$ à $1,022 \mu_B$.

Le calcul de la densité d'états des spins majoritaires (spin up) et minoritaires (spin down) prévoit un pic très proche et au dessus du niveau de Fermi (E_F) pour les spins down. L'application d'une pression déplace le pic vers les basses énergies, amenant ainsi le pic des spins up à droite au-dessus de E_F . Ce saut modifie le moment de manière discontinue, forçant ainsi la chute du moment magnétique.

Pour mettre en évidence le caractère métallique dans le composé CoN, nous avons tracé la structure de bandes électroniques dans les deux états de spin. On observe une asymétrie des bandes pour les spins majoritaires et minoritaires, mais de caractère métallique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N.E. Christensen, I. Gorczyca, Phys. Rev. B 50, 4397 (1994)
- [2] S. Desmoulins-Krawiec, Doctorat en physico-chimie, Université de Bordeaux I, France (2004)
- [3] D. Kasinathan, PhD en physique, Université de Californie, USA (2006)
- [4] G. Ortiz hernandez, Doctorat de l'université de Toulouse, France (2013).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, édité par KarlHeinz Schwarz, Techn. Universität (Autriche) (2001).
- [6] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [7] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett 77, 3865 (1996).
- [8] F.D. Murnaghan, The Compressibility of Media under extreme Pressures in Proceeding of the National Academy of Sciences, Vol 30: 244-247 (1944).